

УДК 66.095.132

doi:10.20998/2413-4295.2018.45.25

ЕСТЕРИФІКАЦІЯ НЕНАСИЧЕНИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ СПИРТАМИ СИВУШНОЇ ОЛІЇ

Ю. Р. МЕЛЬНИК*, В. В. БЕЗДІЛЬ, С. Р. МЕЛЬНИК

кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Львів, УКРАЇНА
*e-mail: yurii.r.melnyk@lpnu.ua

АНОТАЦІЯ Мета дослідження полягала у встановленні закономірностей процесу естерифікації ненасичених жирних кислот спиртами сивушної олії, в тому числі індивідуальними 2-метилпропан-1-олом і 3-метилбутан-1-олом. Як каталізатори використовували катіонообмінну смолу КУ-2-8 і *p*-толуолсульфоновою кислотою. Встановлено, що при естерифікації ненасичених жирних кислот 3-метилбутан-1-олом у присутності *p*-толуолсульфонової кислоти конверсія кислот за 40 хвилин реакції досягає 95,1%, тоді як у присутності катіонообмінної смоли вона становить 92,6% за 300 хвилин. За таких самих умов конверсія ненасичених жирних кислот в реакції естерифікації 2-метилпропан-1-олом у присутності катіонообмінної смоли КУ-2-8 досягає лише 78,9% за 300 хв. Використання бензолу, який утворює потрібну азеотропну суміш бензол-спирт-вода, чинить різний вплив на рівноважну конверсію ненасичених жирних кислот при їх взаємодії з 2-метилпропан-1-олом і сивушною олією. Максимальний ефект використання бензолу досягається при естерифікації ненасичених жирних кислот сивушною олією в присутності катіонообмінної смоли КУ-2-8: максимальна конверсія ненасичених жирних кислот становить 83,2%, а за відсутності бензолу вона досягає лише 22,6%. Виявлена екстремальна залежність конверсії ненасичених жирних кислот від співвідношення реагентів. Такі результати можуть бути пояснені тим, що в присутності надлишку сивушної олії збільшується частка спиртів, розчинних у воді, які погіршують відведення води з реактора і призводять до низької конверсії ненасичених жирних кислот. Низьке значення конверсії кислот при невеликому надлишку сивушної олії пов'язане зі зменшенням частки спиртів C₂-C₃, які також беруть участь в процесі естерифікації ненасичених жирних кислот і є більш реакційноздатними, ніж вищі спирти. Проведені дослідження показують доцільність використання як сировини для отримання естерів вищих жирних кислот таких речовин, як ненасичені жирні кислоти (відходи виробництва соняшникової олії) і сивушина олія (відходи виробництва етилового спирту) або індивідуальних C₄-C₅-спиртів.

Ключові слова: естерифікація; ненасичені жирні кислоти; 2-метилпропан-1-ол; 3-метилбутан-1-ол; сивушина олія; катіоніт КУ-2-8

ESTERIFICATION OF UNSATURATED FATTY ACIDS BY THE FUSEL OIL ALCOHOLS

Yu. MELNYK, W. BEZDIL, S. MELNYK

Department of Organic Products Technology, Lviv Polytechnic National University, Lviv, UKRAINE

ABSTRACT The aim of the research was to determine the regularities for esterification process of an unsaturated fatty acids by the fusel oil alcohols, including by individual 2-methylpropan-1-ol and 3-methylbutan-1-ol. As catalysts for esterification process the cation exchange resin KU-2-8 and the *p*-toluenesulfonic acid were used. It was established that during the esterification process of an unsaturated fatty acids by 3-methylbutan-1-ol in the presence of *p*-toluenesulfonic acid the acids conversion in 40 minutes of the reaction reaches 95.1 %, while in the presence of cation exchange resin it reaches 92.6 % for 300 minutes. Under these same conditions an unsaturated fatty acids conversion for esterification reaction with 2-methylpropan-1-ol in the presence of cation exchange resin KU-2-8 reaches only 78.9 % in 300 min. The use of benzene which forms a triple benzene-alcohol-water azeotropic mixture has a different effect on the achieved equilibrium conversion of acids when they interact with 2-methylpropane-1-ol and fusel oil. The maximum effect of the use of benzene is achieved in the esterification process of an unsaturated fatty acids by fusel oil in the presence of cation exchange resin KU-2-8: maximum conversion of unsaturated fatty acids is 83.2 %. In the absence of benzene it reaches only 22.6 %. Extreme dependence of an unsaturated fatty acids conversion on the reagents ratio was found. It is explained by the fact that in the presence of a high fusel oil excess the quotient of water-soluble alcohols increases. It worsens the drainage of water from the reactor and results in a low an unsaturated fatty acids conversion. The low value of the acids conversion by a small surplus of fusel oil is due to a decrease in the proportion of C₂-C₃ alcohols, which are also involved in the esterification process of an unsaturated fatty acids and are more reactive than higher alcohols. The accomplished studies show the expedience of using as a raw material for the production of esters of higher fatty acids of such substances as an unsaturated fatty acids (sunflower oil waste products) and fusel oil (waste of ethyl alcohol production) or of individual C₄-C₅ alcohols.

Keywords: esterification; unsaturated fatty acids; 2-methylpropan-1-ol; 3-methylbutan-1-ol; fusel oil; cation exchange resin KU-2-8

Вступ

У зв'язку зі збільшення вартості нафтової сировини та необхідністю зниження кількості

шкідливих викидів у атмосферу (насамперед викидів автомобільного транспорту) актуальними є пошуки альтернативних джерел палива [1,2].

Одним із таких важливих джерел палива є біодизель, який отримують трансестерифікацією олій і тваринних жирів метанолом [3-6]. Трансестерифікацією тригліцеридів вищими спиртами також отримують естери ненасичених жирних кислот [7-9]. Їх застосовують як розчинники, компоненти різноманітних есенцій, харчових добавок, парфумерних композицій, мастильних матеріалів, присадок до мастильних матеріалів і палив, реагенти для обробки текстилю та паперу [10].

Але висока вартість рослинної сировини частково нівелює переваги застосування процесу трансестерифікації олій для одержання естерів ненасичених жирних кислот (НЖК). Оскільки, вказані продукти можуть бути отримані також естерифікацією відповідних жирних кислот, тривають пошуки альтернативних джерел (НЖК). Таким джерелами є нерафінована олія або відходи її виробництва [11], зокрема сапсток [12] та ненасичені жирні кислоти, виділені з нього [13].

Естерифікацію сапстоку досліджено у роботах [14,15]. Також відомо про сапоніфікацію сапстоку і його підкислення з одержанням НЖК та їх подальшою естерифікацією у присутності сульфатної кислоти [13]. Проте, застосування цього гомогенного каталізатора має ряд недоліків: сульфатну кислоту не можна регенерувати, продукт реакції слід нейтралізувати, а реалізація безперервного процесу є складною.

Одним із напрямків вирішення цієї проблеми є застосування для естерифікації сапстоку твердих каталізаторів [16-18], зокрема катіоніту Amberlyst-15 і аніоніту ETS-10(Na). Їх перевагами є простота відділення від реакційної суміші та відсутність необхідності її нейтралізації.

Очевидно, що застосування твердих каталізаторів у реакції естерифікації НЖК може суттєво спростити процес. Тому, дослідження процесу естерифікації ненасичених жирних кислот у присутності каталізатора – катіоніту КУ-2-8 – є актуальною проблемою. Застосування як джерела спиртів відходів тих чи інших виробництв дозволить знизити собівартість цільового продукту і розширити асортимент продуктів естерифікації. Одним із таких джерел є сивушна олія, яка є відходом виробництва етилового спирту-ректифікату та містить поряд із етанолом та пропан-1-олом вищі спирти – 2-метилпропан-1-ол і 3-метилбутан-1-ол.

Мета роботи

Мета досліджень – визначення закономірностей естерифікації НЖК (відходів виробництва олії) спиртами сивушної олії у присутності катіоніту КУ-2-8.

Викладення основного матеріалу

Дослідження процесу естерифікації ненасичених жирних кислот здійснювали із застосуванням таких реагентів:

- НЖК (відходи виробництва соняшникової олії), КЧ = 91,4 мг КОН/г;
- Сивушна олія (СОУ 24.1-00032744-001:2004 «Масло сивушне-сирець. Технічні умови») такого складу: 3-метилбутан-ол – 63,0 мас. %, 2-метилпропан-ол – 14,8 мас. %, пропан-1-ол – 8,1 мас. %, етанол – 10,2 мас. %, решту – вода;
- 2-метилпропан-1-ол (ГОСТ 6016-77);
- 3-метилбутан-1-ол (ГОСТ 5830-79);
- *n*-толуенсульфокислота (*n*ТСК), моногідрат.

Як каталізатор процесу естерифікації застосовували катіоніт КУ-2-8 у H^+ -формі. Повну обмінну статичну ємність (ПСОЄ) катіоніту визначали за ГОСТ 20255.1-89. Для КУ-2-8 ПСОЄ становила 1,8 ммоль H^+ /г. Вміст *n*ТСК і КУ-2-8 у реакційній суміші при порівнянні їхньої каталітичної активності розраховували так, щоб забезпечити близьку концентрацію іонів H^+ у реакційній системі.

Реакцію естерифікації НЖК індивідуальними спиртами C_4 - C_5 та власне сивушною олією вивчали за умови кипіння реакційної суміші у відкритій системі. Дослідження здійснювали у термостійкій круглодонній колбі із пасткою Діна-Старка, зворотним холодильником, механічною мішалкою і термометром. Протягом часу реакції фіксували нагромадження води у пастці Діна-Старка до її припинення.

По завершенні реакції визначали кислотне число (КЧ) реакційної суміші, за яким розраховували конверсію НЖК та залишковий вміст непрореагованих спиртів.

Вміст 2-метилпропан-1-олу (іБС), 3-метилбутан-1-олу (іАС), пропан-1-олу та етанолу в продуктах реакції визначали за допомогою газорідинного хроматографа ЛХМ-80 з детектором по теплопровідності. Для аналізу реакційної суміші використовували колонку довжиною 2 м і діаметром 3 мм, заповнену нерухомою фазою 5% Silicone SE30 на Chromaton N-AW. Витрата газу-носія – гелію – становила 3 дм³/год; сила струму на детекторі – 140 мА; об'єм аналізованої проби – 2 мкл. Температура випарника становила 423 К, детектора – 423 К, колонки – 363 К.

Результати дослідження естерифікації НЖК індивідуальними 3-метилбутан-1-олом і 2-метилпропан-1-олом, як основними компонентами сивушної олії, свідчать про вищу реакційну здатність іАС. Зокрема, встановлено, що за 300 хв реакції з іАС конверсія НЖК досягає 92,6 %. За однакових мольного співвідношення між реагентами та вмісту каталізатора конверсія НЖК у реакції їх естерифікації іБС становить лише ~79% (табл. 1).

Підвищити конверсію кислот до 84,0% дозволяє лише збільшення мольного надлишку іБС над НЖК у 7,5 разів. Необхідно відзначити непропорційність кількості накопиченого під час реакції водного шару і мольного співвідношення реагентів: при НЖК : іБС – 1 : 3,9 і 1 : 5,6 кількість

виділеної у пастці води є майже на порядок меншою, ніж при співвідношенні 1 : 7,5 (рис. 1).

Таблиця 1 – Показники процесу естерифікації НЖК 3-метилбутан-1-олом та 2-метилпропан-1-олом. Вміст каталізатора (КУ-2-8) – 1,4 мас. %. Тривалість реакції – 300 хв

| Мольне співвідношення НЖК : спирт | Температура реакції, К | Конверсія НЖК, % |
|-----------------------------------|------------------------|------------------|
| 3-метилбутан-1-ол | | |
| 1 : 5,6 | 403–413 | 92,6 |
| 2-метилпропан-1-ол | | |
| 1 : 3,9 | 374–388 | 62,5 |
| 1 : 5,6 | 373–386 | 78,9 |
| 1 : 7,5 | 373–383 | 84,0 |

Порівняно із застосуванням катіоніту КУ-2-8, естерифікація НЖК 3-метилбутан-1-олом у присутності n ТСК за умови однакової концентрації H^+ -іонів каталізатора у реакційному середовищі ($\sim 0,02$ моль/дм³) навіть при нижчих співвідношеннях спирт : НЖК відбувається істотно швидше.

Зокрема, рівноважна конверсія НЖК 91,5–95,1 % досягається вже за 40 хв, тоді як у присутності гетерогенного каталізатора для забезпечення конверсії понад 90 % необхідна тривалість процесу становить 300 хв (табл. 2).

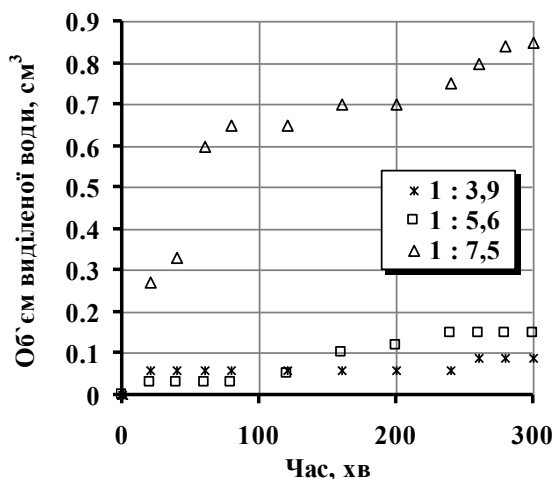


Рис. 1 – Вплив мольного співвідношення НЖК : іБС на динаміку накопичення води у реакції естерифікації НЖК. Вміст каталізатора (КУ-2-8) – 1,4 мас. %, температура реакції – 378–388 К

Характерно, що, незалежно від виду каталізатора чи спирту, зі зменшенням надлишку спирту зростає максимальна температура реакції, що, проте, незначно знижує рівноважну конверсію НЖК (табл. 1–2).

Встановлено, що застосування бензену, який утворює потрійний азеотроп бензен–спирт–вода і

сприяє кращому відшаруванню водного шару від органічного у пастці Діна-Старка, у процесі естерифікації НЖК 2-метилпропан-1-олом і власне сивушною олією істотно прискорює виділення води на початку реакції, проте по-різному позначається на досягнутій рівноважній конверсії кислот.

Таблиця 2 – Показники процесу естерифікації НЖК 3-метилбутан-1-олом. Концентрація n ТСК – 0,02 моль/дм³

| Мольне співвідношення НЖК : іАС | Температура реакції, К | Конверсія НЖК, % |
|---------------------------------|------------------------|------------------|
| 1 : 1,8 | 389–433 | 91,5 |
| 1 : 3,3 | 394–428 | 95,0 |
| 1 : 6,3 | 391–415 | 95,1 |

Так, за 75 хв у присутності бензену відшаровується стільки ж води, скільки було її нагромаджено у пастці за 150 хв за його відсутності. Проте, надалі нагромадження води у пастці Діна-Старка різко сповільнюється і досягається конверсія НЖК на 7,2 % нижча, ніж за відсутності бензену (табл. 3).

Хоча застосування бензену зменшує рівноважну конверсію НЖК під час їх взаємодії з 2-метилпропан-1-олом, його присутність у вихідній реакційній суміші у реакції естерифікації НЖК сивушною олією дає значно кращі результати.

Таблиця 3 – Вплив бензену на показники реакції естерифікації НЖК 2-метилпропан-1-олом. Температура реакції – 378–383 К, вміст каталізатора (КУ-2-8) – 1,4 мас. %

| Мольне співвідношення НЖК : іБС | Вміст бензену, мас. % | Конверсія НЖК, % |
|---------------------------------|-----------------------|------------------|
| 1 : 7,5 | – | 84,0 |
| 1 : 7,6 | 10,5 | 76,8 |

Естерифікацію НЖК сивушною олією здійснювали при мольному співвідношенні НЖК : спирти сивушної олії, оптимальному для іБС, тобто 1 : 7,5. Встановлено, що при такому співвідношенні реагентів у присутності каталізатора КУ-2-8 конверсія НЖК за 300 хв становить лише 22,6%. Введення у реакційну суміш 9,9 мас. % бензену дозволяє підвищити конверсію НЖК майже втричі – до 65,5%.

Оскільки з точки зору практичного застосування досягнута конверсія НЖК є відносно невисокою, то досліджено вплив мольного співвідношення НЖК і спиртів сивушної олії.

Як видно з рис. 2, динаміка накопичення і кількість водного шару у пастці Діна-Старка в процесі естерифікації НЖК сивушною олією є практично пропорційними до мольного надлишку спиртів у реакційній суміші.

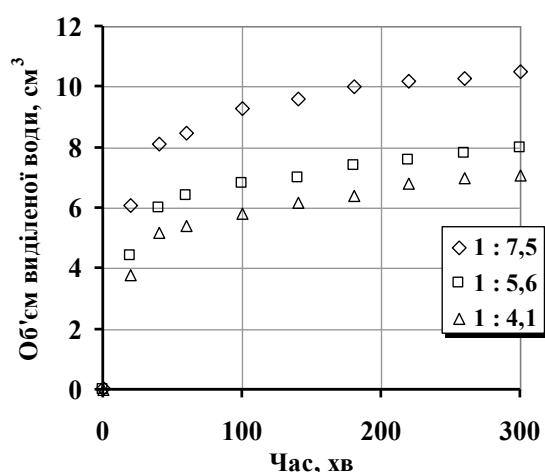


Рис. 2 – Динаміка нагромадження води у реакції естерифікації НЖК спиртами сивушної олії. Вміст каталізатора – 1,3 мас. %, температура реакції – 378–383 К

Водночас, як видно з табл. 4, при зменшенні мольного співвідношення спирти сивушної олії : НЖК з 7,5 : 1 до 4,1 : 1 як і в попередніх дослідях підвищується максимальна температура реакції, але досягнута конверсія НЖК характеризується максимумом 83,2 % за умови 5,6 разового надлишку спиртів. Подальше зменшення кількості спирту у реакційній суміші призводить до зниження конверсії НЖК.

Як і у випадку естерифікації НЖК 2-метилпропан-1-олом кореляції між кількістю водного шару, накопиченого під час реакції у пастці Діна-Старка, і досягнутою конверсією кислот немає (рис. 2, табл. 4).

Таблиця 4 – Вплив мольного співвідношення НЖК : спирти сивушної олії на конверсію НЖК. Вміст каталізатора – 1,3 мас. %

| Мольне співвідношення НЖК : спирти сивушної олії | Температура реакції, К | Бензен, мас. % | Конверсія НЖК, % |
|--|------------------------|----------------|------------------|
| 1 : 7,5 | 375 | 9,9 | 65,5 |
| 1 : 5,6 | 380 | 11,3 | 83,2 |
| 1 : 4,1 | 377–405 | 10,9 | 58,4 |

З реакційної суміші, одержаної естерифікацією НЖК 3-метилбутан-1-олом у присутності каталізатора *n*ТСК, нейтралізацією 2 %-м розчином гідроксиду натрію, кількарарозовим промиванням водою та відгонкою з гострою парою непрореагованого іАС виділено «естер-сирець». Його густина становила 0,861 г/см³, а кінематична в'язкість з підвищенням температури від 291 до 39 К зменшувалася з 20,7·10⁻⁶ до 8,7·10⁻⁶ м²/с (рис. 3). Слід відзначити відносно слабку зміну в'язкості одержаного продукту з підвищенням температури.

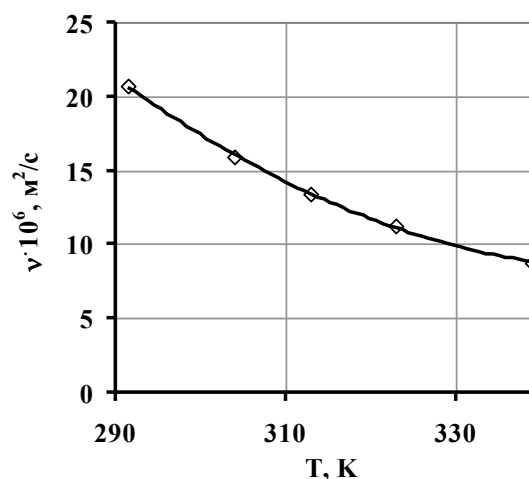


Рис. 3 – Залежність кінематичної в'язкості продуктів естерифікації НЖК 3-метилбутан-1-олом від температури

Обговорення результатів

Одержані результати дослідження процесу естерифікації НЖК індивідуальними спиртами (іАС та іБС) та їх сумішню (сивушна олія) показало, що при здійсненні реакції у відкритій системі важливе значення мають також масообмінні процеси, а саме відведення води із реакційної системи та ефективне відділення її у пастці Діна-Старка.

Закономірності, встановлені для естерифікації НЖК 2-метилпропан-1-олом можуть бути пояснені тим, що вода та іБС є частково взаємнорозчинними, а з підвищенням температури ця розчинність суттєво збільшується. Це погіршує розділення водного і органічного шарів у пастці Діна-Старка та ускладнює відведення води із реакційної суміші внаслідок повернення з пастки її основної кількості у реакційну систему. Тому для покращення розділення водного і органічного шарів у пастці необхідно забезпечити ефективне охолодження дистилату після його конденсації. При збільшенні співвідношення НЖК : іБС на користь спирту досягнуто вищої конверсії кислот за рахунок більшого мольного надлишку спирту і, відповідно, викликаного цим зсуву рівноваги реакції у бік утворення продуктів (табл. 1).

Ще одним чинником, який не дозволяє досягти вищої конверсії НЖК при їх взаємодії з 2-метилпропан-1-олом є істотно нижча температура реакції, що зумовлено нижчою температурою кипіння спирту порівняно із 3-метилбутан-1-олом.

Вказані закономірності меншою мірою стосуються процесу естерифікації НЖК 3-метилбутан-1-олом у присутності як гомогенного (*n*ТСК) так і гетерогенного каталізатора (КУ-2-8), взаємнорозчинність якого з водою є значно меншою, а температура кипіння – вищою, порівняно з температурою кипіння іБС.

Зниження швидкості реакції естерифікації НЖК 2-метилпропан-1-олом при застосуванні бензену

також зумовлене нижчою на 5K температурою реакції та зменшенням діючих концентрацій реагентів за рахунок розбавлення реакційної суміші бенzenом.

Відносно низька конверсія НЖК при їх естерифікації сивушною олією пов'язана, насамперед, з її складом, зокрема з присутністю у ній значної кількості води і спиртів C_2-C_3 , які внаслідок високої взаєморозчинності погано відшаровуються у пастці Діна-Старка і тому не відводяться із реакційної системи. Застосування бензену дозволяє відганяти воду із реакційної системи у вигляді потрійного азеотропу бензен-спирт-вода та покращує її відшарування у пастці Діна-Старка (табл. 4).

Хроматографічний аналіз складу спиртів у реакційній суміші після завершення естерифікації показав, що з НЖК максимально реагує іАС (табл. 5).

Таблиця 5 – Вплив мольного співвідношення НЖК : спирти сивушною олії на конверсію іАС та іБС. Вміст каталізатора – 1,3 мас. %

| Мольне співвідношення спирти сивушною олії : НЖК | Конверсія іАС, % | Конверсія іБС, % | Мольне співвідношення прореагованих спиртів, $n(iAC)/n(iBC)$ |
|--|------------------|------------------|--|
| 7,5 | 24,4 | 4,5 | 5,4 |
| 5,6 | 25,6 | 6,7 | 3,8 |
| 4,1 | 13,9 | 4,2 | 3,3 |

Зважаючи на його нижчу реакційну здатність порівняно з іБС, це пов'язано із набагато вищою концентрацією цього спирту у реакційній суміші – вміст іАС у реакційній суміші практично у 4 рази вищий, ніж вміст іБС. Разом із тим, при зниженні мольного надлишку спиртів частка прореагованого іБС, порівняно із іАС збільшується у більш, ніж 1,5 рази.

Екстремальна залежність конверсії НЖК від співвідношення спиртів сивушною олії та ненасичених жирних кислот пояснюється тим, що за умови високого надлишку спиртів у реакційній системі зростає частка 2-метилпропан-1-олу, а особливо пропан-1-олу і етанолу, що погіршує відведення води з реактора і зумовлює низьку конверсію НЖК, а за умови малого надлишку сивушною олії невисоке значення ступеня перетворення кислот очевидно зумовлене зменшенням частки спиртів C_2-C_3 , які також беруть участь у естерифікації НЖК та є більш реакційноздатними за іБС та іАС (табл. 4).

Висновки

Виконані дослідження показують доцільність застосування як сировини для одержання естерів вищих жирних кислот сумішей таких речовин як НЖК (відходи виробництва олії) та сивушна олія (відходи виробництва етилового спирту-ректифікату) або індивідуальних 2-метилпропан-1-олу і 3-

метилбутан-1-олу. Оптимальними умовами естерифікації НЖК спиртами сивушною олії є вміст у реакційній суміші каталізатора КУ-2-8 – 1,4 мас. % (концентрація $nTCK$ – 0,02 моль/дм³), бензену – 10-11 мас. %, мольне співвідношення НЖК : спирти сивушною олії – 1 : 5,6 (1 : 3,3 – за умови каталізу $nTCK$ естерифікації НЖК 3-метилбутан-1-олом). Реакція повинна відбуватися при кипінні реакційної суміші для відділення води, яка міститься у реакційній суміші та утворюється в результаті реакції.

Список літератури

1. **Marchetti, J. M.** Possible methods for biodiesel production / **J. M. Marchetti, V. U. Miguel, A. F. Errazu** // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2007. – № 11. – P. 1300-1311. – doi:10.1016/j.rser.2005.08.006.
2. **Hass, M. J.** Simple, High-Efficiency Synthesis of Fatty Acid Methyl Esters from Soapstock / **M. J. Hass, S. Bloomer, K. M. Scott** // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 77. – № 4. – P. 373-379. – doi:10.1007/s11746-000-0061-1.
3. **Ramadhass, A. S.** Biodiesel production from high FFA rubber seed oil / **A. S. Ramadhass, S. Jayaraj, C. Muraleedharan** // *Fuel*. – 2005. – № 84. – P. 335-340. – doi:10.1016/j.fuel.2004.09.016.
4. **Wang, Y.** Comparison of Two Different Processes to Synthesize Biodiesel by Waste Cooking Oil / **Y. Wang, S. Ou, P. Liu et al.** // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – Vol. 252. № 1. – P. 107-112. – doi:10.1016/j.molcata.2006.02.047.
5. **Mittelbach, M.** Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel / **M. Mittelbach** // *Bioresource Technology*. – 1996. – № 56. – P. 7-11. – doi:10.1016/0960-8524(95)00172-7.
6. **Mittelbach, M.** Transesterification of Heated Rapeseed Oil for Extending Diesel Fuel / **M. Mittelbach, H. Enzelsberger** // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 76. – № 5. – P. 545-550. – doi: 10.1007/s11746-999-0002-x.
7. **Палюх, З. Ю.** Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності солей двовалентних металів / **З. Ю. Палюх, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник** // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2017. – № 23 (1245). – С. 158-163. – doi:10.20998/2413-4295.2016.12.24.
8. **Melnyk, Yu.** Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C_2-C_4 in the presence of ionites / **Yu. Melnyk, S. Melnyk, Z. Palyukh, B. Dzinyak** // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2018. – №1/6 (94). – С. 10-16. – doi:10.15587/1729-4061.2018.122938.
9. **Мельник, Ю. Р.** Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8, модифікованого іонами металів / **Ю. Р. Мельник, З. Ю. Палюх, С. Р. Мельник** // *Вісник Східноукраїнського НУ ім. Володимира Даля*. – 2015. – №3 (220). – С. 78-82.
10. **Schuchardt, U.** Transesterification of vegetable oils: a review / **U. Schuchardt, R. Sercheli, R. M. Vargas** // *J. Braz. Chem. Soc.* – 1998. – № 1. – P. 199-210. – doi:10.1590/S0103-50531998000300002.
11. **Usta, N.** Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste sunflower oil mixture in a Diesel engine / **N. Usta, E. Ozturk, O. Can et al.** // *Energy*

- Conversion and Management*. – 2005. – № 46. – P. 741-755. – doi:10.1016/j.enconman.2004.05.001.
12. **Hass, M. J.** Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock / **M. J. Hass** // *Fuel Processing Technology*. – 2005. – № 86. – P. 1087-1096. – doi:10.1016/j.fuproc.2004.11.004.
 13. **Hass, M. J.** Production of FAME from acid oil, a byproduct of vegetable oil refining / **M. J. Hass, P. J. Michalski, S. Runyon et al.** // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 80. – № 1. – P. 97-102. – doi:10.1007/s11746-003-0658-4.
 14. **Hass, M. J.** Combined nonenzymatic-enzymatic method for the synthesis of simple alkyl fatty acid esters from soapstock / **M. J. Hass, K. M. Scott** // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 73. – № 11. – P. 1393-1401. – doi:10.1007/BF02523502.
 15. **Hass, M. J.** A process model to estimate biodiesel production costs / **M. J. Hass, J. A. McAloon, W. C. Yee, A. T. Foglia**. // *Bioresource Technology*. – 2006. – № 97. – P. 671-678. – doi:10.1016/j.biortech.2005.03.039.
 16. **Collignon, F.** Liquid Phase Synthesis of MTBE from Methanol and Isobutene over Acid Zeolites and Amberlyst-15 / **F. Collignon, R. Loenders, J. A. Marens et al.** // *J. of Catalysis*. – 1999. – № 182. – P. 302-312. – doi:10.1006/jcat.1998.2366.
 17. **Marchetti, J. M.** Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids / **J. M. Marchetti, V. U. Miguel, A. F. Errazu** // *Fuel*. – 2007. – Vol. 86. – № 5-6. – P. 906-910. – doi:10.1016/j.fuel.2006.09.006.
 18. **Lopez, D. E.** Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts / **D. E. Lopez, J. G. Goodwin, D. A. Bruce, E. Lotero** // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 295. – № 2. – P. 97-105. – doi:10.1016/j.apcata.2005.07.055.
- References (transliterated)**
1. **Marchetti, J. M., Miguel, V. U., Errazu, A. F.** Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, **11**, 1300-1311, doi:10.1016/j.rser.2005.08.006.
 2. **Hass, M. J., Bloomer, S., Scott, K. M.** Simple, High-Efficiency Synthesis of Fatty Acid Methyl Esters from Soapstock. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2000, **4**(77), 373-379, doi:10.1007/s11746-000-0061-1.
 3. **Ramadas, A. S., Jayaraj, S., Muraleedharan, C.** Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, 2005, **84**, 335-340, doi:10.1016/j.fuel.2004.09.016.
 4. **Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., Tang, S.** Comparison of Two Different Processes to Synthesize Biodiesel by Waste Cooking Oil. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **1**(252), 107-112, doi:10.1016/j.molcata.2006.02.047.
 5. **Mittelbach, M.** Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. *Bioresource Technology*, 1996, **56**, 7-11, doi:10.1016/0960-8524(95)00172-7.
 6. **Mittelbach, M., Enzelsberger, H.** Transesterification of Heated Rapeseed Oil for Extending Diesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1999, **5**(76), 545-550, doi.org/10.1007/s11746-999-0002-x.
 7. **Paliukh, Z. Yu.** Alkoholiz tryhlitserydiv etanolom u prysutnosti solei dvovalentnykh metaliv. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*, 2017, **23** (1245), 158-163, doi:10.20998/2413-4295.2016.12.24.
 8. **Melnyk, Yu., Melnyk, S., Palyukh, Z., Dzinyak B.** Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C2–C4 in the presence of ionites. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2018, **1/6** (94), 10-16, doi:10.15587/1729-4061.2018.122938.
 9. **Melnyk, Yu. R., Paliukh, Z. Yu., Melnyk, S. R.** Alkoholiz tryhlitserydiv etanolom u prysutnosti kationitu KU-2-8, modyfikovanoho ionamy metaliv. *Visnyk Shkhidnoukrainskoho NU im. Volodymyra Dalia*, 2015, **3**(220), 78-82.
 10. **Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R. M.** Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.*, 1998, **1**, 199-210, doi:10.1590/S0103-50531998000300002
 11. **Usta, N., Ozturk, E., Can, O., Konkur, E. S., Nas, S., Con, A.H., Can, A. C., Topcu, M.** Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste sunflower oil mixture in a Diesel engine. *Energy Conversion and Management*, 2005, **46**, 741-755, doi:10.1016/j.enconman.2004.05.001.
 12. **Hass, M. J.** Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. *Fuel Processing Technology*, 2005, **86**, 1087-1096, doi:10.1016/j.fuproc.2004.11.004.
 13. **Hass, M. J., Michalski, P. J., Runyon, S., Nunez, A., Scott, K. M.** Production of FAME from acid oil, a byproduct of vegetable oil refining. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2003, **1**(80), 97-102, doi:10.1007/s11746-003-0658-4.
 14. **Hass, M. J., Scott, K. M.** Combined nonenzymatic-enzymatic method for the synthesis of simple alkyl fatty acid esters from soapstock. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1996, **11**(73), 1393-1401, doi:10.1007/BF02523502.
 15. **Hass, M. J., McAloon, J. A., Yee, W. C., Foglia, A. T.** A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource Technology*, 2006, **97**, 671-678, doi:10.1016/j.biortech.2005.03.039.
 16. **Collignon, F., Loenders, R., Marens, J. A., Jacobs, P.A., Poncelet, G.** Liquid Phase Synthesis of MTBE from Methanol and Isobutene over Acid Zeolites and Amberlyst-15. *J. of Catalysis*, 1999, **182**, 302-312, doi:10.1006/jcat.1998.2366.
 17. **Marchetti, J. M., Miguel, V. U., Errazu, A. F.** Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Fuel*, 2007, **5-6**(86), 906-910, doi:10.1016/j.fuel.2006.09.006.
 18. **Lopez, D. E., Goodwin, J. G., Bruce, D. A., Lotero, E.** Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2005, **2**(295), 97-105, doi:10.1016/j.apcata.2005.07.055.

Відомості про авторів (About authors)

Мельник Юрій Романович – кандидат технічних наук, доцент, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри технології органічних продуктів; ORCID 0000-0003-0109-5526; e-mail: yurii.r.melnyk@lpnu.ua.

Yurii Melnyk – Candidate of Technical Sciences, Docent, Lviv Polytechnic National University, Associate Professor at the Department of Organic Products Technology; ORCID: 0000-0003-0109-5526; e-mail: yurii.r.melnyk@lpnu.ua.

Безділь Володимир Васильович – студент, Національний університет «Львівська політехніка»; ORCID: 0000-0002-6757-9462; e-mail: veboati@gmail.com.

Volodymyr Bezdil – student, Lviv Polytechnic National University; ORCID: 0000-0002-6757-9462; e-mail: veboati@gmail.com.

Мельник Степан Романович – доктор технічних наук, професор, Національний університет «Львівська політехніка», професор кафедри технології органічних продуктів; ORCID: 0000-0002-0629-9723; e-mail: stepan.r.melnyk@lpnu.ua.

Stepan Melnyk – Doctor of Technical Sciences, Professor, Lviv Polytechnic National University, Professor at the Department of Organic Products Technology; ORCID: 0000-0002-0629-9723; e-mail: stepan.r.melnyk@lpnu.ua.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Мельник, Ю. Р. Естерифікація ненасичених жирних кислот спиртами сивушної олії / **Ю. Р. Мельник, В. В. Безділь, С. Р. Мельник** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». – 2018. – № 45 (1321). – С. 179-185. – doi: 10.20998/2413-4295.2018.45.25

Please cite this article as:

Melnyk, Yu., Bezdil, V., Melnyk, S. Esterification of unsaturated fatty acids by the fusel oil alcohols. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2018, **45**(1321), 179–185. – doi: 10.20998/2413-4295.2018.45.25.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Мельник, Ю. Р. Этерификация ненасыщенных жирных кислот спиртами сивушного масла / **Ю. Р. Мельник, В. В. Бездиль, С. Р. Мельник** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серія: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2018. – № 45 (1321). – С. 179-185. – doi: 10.20998/2413-4295.2018.45.25.

АННОТАЦІЯ Целью исследования было определение закономерностей процесса этерификации ненасыщенных жирных кислот спиртами сивушного масла, в том числе индивидуальными 2-метилпропан-1-олом и 3-метилбутан-1-олом. В качестве катализаторов использовали катионообменную смолу КУ-2-8 и *n*-толуолсульфоновую кислоту. Установлено, что в процессе этерификации ненасыщенных жирных кислот 3-метилбутан-1-олом в присутствии *n*-толуолсульфоновой кислоты конверсия кислот в течение 40 минут реакции достигает 95,1%, тогда как в присутствии катионообменной смолы она достигает 92,6% в течение 300 минут. В этих же условиях конверсия ненасыщенных жирных кислот в реакции этерификации 2-метилпропан-1-олом в присутствии катионообменной смолы КУ-2-8 достигает только 78,9% за 300 мин. Использование бензола, который образует тройную азеотропную смесь бензол-спирт-вода, оказывает разное влияние на равновесную конверсию кислот при взаимодействии с 2-метилпропан-1-олом и сивушным маслом. Максимальный эффект использования бензола достигается в процессе этерификации ненасыщенных жирных кислот с сивушным маслом в присутствии катионообменной смолы КУ-2-8: максимальная конверсия ненасыщенных жирных кислот составляет 83,2%, а в отсутствие бензола она составляет лишь 22,6%. Обнаружена экстремальная зависимость конверсии ненасыщенных жирных кислот от соотношения реагентов. Такие результаты могут быть объяснены тем, что в присутствии избытка сивушного масла увеличивается доля спиртов, растворимых в воде, которые ухудшают отвод воды из реактора и приводят к низкой конверсии ненасыщенных жирных кислот. Низкое значение конверсии кислот при небольшом избытке сивушного масла связано с уменьшением доли спиртов C₂-C₃, которые также участвуют в процессе этерификации ненасыщенных жирных кислот и являются более реакционноспособными, чем высшие спирты. Проведенные исследования показывают целесообразность использования в качестве сырья для производства сложных эфиров высших жирных кислот таких веществ, как ненасыщенные жирные кислоты (отходы производства подсолнечного масла) и сивушное масло (отходы производства этилового спирта) или отдельных C₄-C₅-спирты.

Ключевые слова: этерификация; ненасыщенные жирные кислоты 2-метилпропанол-1; 3-метилбутанол-1; сивушное масло, катионит КУ-2-8

Надійшла (received) 29.11.2018